




esp@cenet document view

Page 1 of 1






Initiators for cationic polymerization

Patent number: EP0889361
Publication date: 1999-01-07
Inventor: SCHOEN LOTHAR DIPL-ING FH (DE); ROGLER WOLFGANG DR (DE); MUHRER VOLKER DIPL-ING FH (DE); FEDTKE MANFRED PROF DR (DE); PALINSKY ANDREAS DIPL-ING (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
- **International:** (IPC1-7): G03F7/029; C07D311/06
- **European:** C07D311/12; C07D311/14; C07D311/16; G03F7/004D
Application number: EP19980111154 19980617
Priority number(s): DE19971027820 19970630

Also published as:

 US6162881 (A1)
 JP11035613 (A)
 EP0889361 (B1)

Cited documents:

 EP0550337
 US5141969
 EP0704764
 EP0636939
 DE2704368

[Report a data error here](#)**Abstract of EP0889361**

New cationic polymerization initiators are S-Ä2-(benzoÄbÜpyran-2-on-3-yl)-2-oxoÜ-alkyl-sulphonium salts of formula (I); in which R<1>, R<2> = 1-9C alkyl or 4-9C cycloalkyl or together form a divalent aliphatic 4-7C group; R<3> = hydrogen (H) or 1-9 C alkyl; R<4-7> = H, 1-9C alkyl or 1-9C alkoxy, X<-> = a non-nucleophilic anion, e.g. hexafluoro-antimonate, -arsenate or -phosphate, tetraphenylborate, tetra(perfluorophenyl)-borate or trifluoromethanesulphonate. Also claimed are reactive resin mixtures containing (I).

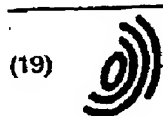
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=EP0889361&F=8>

12/22/2005

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 889 361 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.01.1999 Patentblatt 1999/01

(51) Int. Cl.⁶: G03F 7/029, C07D 311/06

(21) Anmeldenummer: 98111154.5

(22) Anmeldetag: 17.06.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erreichungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

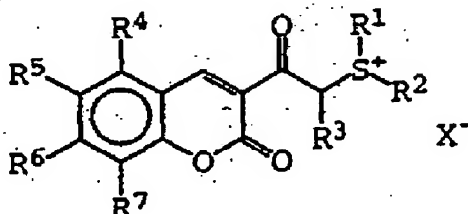
(30) Priorität: 30.06.1997 DE 19727820

(71) Anmelder:
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)

(72) Erfinder:
• Schön, Lothar, Dipl.-Ing. (FH)
91077 Neunkirchen (DE)
• Rogler, Wolfgang, Dr.
91096 Möhrensdorf (DE)
• Mührer, Volker, Dipl.-Ing. (FH)
90768 Fürth (DE)
• Fedtke, Manfred, Prof. Dr.
06217 Merseburg (DE)
• Polinsky, Andreas, Dipl.-Ing.
30623 Garbsen (DE)

(54) Initiatoren für die kationische Polymerisation

(57) Neue Initiatoren, die für eine kationische Polymerisation geeignet sind, weisen folgende Struktur auf:



wobei folgendes gilt:

R¹ und R² sind Alkyl oder Cycloalkyl oder bilden zusammen mit dem S-Atom einen heterocyclischen Ring,
R³ ist H oder Alkyl,
R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ sind H, Alkyl oder Alkoxy,
X⁻ ist ein nicht-nucleophiles Anion.

Reaktionsharzmischungen mit derartigen Initiatoren enthalten neben einem kationisch polymerisierbaren Monomer und/oder Oligomer 0,01 bis 10 Masse-% des Initiators.

EP 0 889 361 A1

EP 0 889 361 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Initiatoren für die kationische Polymerisation sowie diese Initiatoren enthaltende kationisch härtbare Reaktionsharzmischungen und deren Verwendung.

5 Mittels UV-Licht nach einem kationischen Mechanismus härtbare Reaktionsharzmischungen erlangen eine zunehmende technische Bedeutung, weil sie zu Formstoffen mit ausgezeichneten thermisch-mechanischen Eigenschaften führen. Die chemische Basis dieser Reaktionsharzmischungen sind Verbindungen, welche Oxirane enthalten, wie Epoxidharze, und/oder Vinyläther. Während sich Reaktionsharzmischungen auf der Basis von Vinyläthern durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit (bei der Härtung) auszeichnen, erweisen sich solche auf der Basis von Epoxiden 10 wegen des günstigeren Schwindverhaltens bei der Härtung als vorteilhaft.

Bei der Härtung der Reaktionsharzmischungen wird das UV-Licht von einem Photoinitiator absorbiert, der aufgrund von Folgereaktionen Carbokationen bzw. Protonen bildet; dies sind die eigentlichen aktiven Spezies für den Start der Polymerisation. Übliche Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation sind beispielsweise Triarylsulfoniumsalze. Diese weisen zwar bei UV-Bestrahlung eine gute Reaktivität auf, thermisch (d.h. bei einer Temperaturerhöhung) 15 sind sie jedoch sehr stabil und deshalb nicht in der Lage, die kationische Polymerisation thermisch zu initiieren.

Eine thermische Härtung ist immer dann erforderlich, wenn nicht alle Harzbereiche belichtet werden können. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn dicke Schichten erzeugt werden müssen oder in der Reaktionsharzmischung lichtstreuende oder -absorbierende Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Pigmente und Farbstoffe, enthalten sind. Dann wird nämlich das Licht in den oberflächennahen Schichtbereichen sehr stark absorbiert bzw. gestreut, so daß das in tiefere Schicht- 20 bereiche transmittierte Licht nicht ausreicht, um eine (vollständige) Härtung zu bewirken.

Ferner ist eine UV-Härtung nicht möglich, wenn verfahrensbedingt Bereiche vorhanden sind, die einer direkten Bestrahlung nicht zugänglich sind. Bei der Verklebung von nicht-transparenten Fügeteilen sowie von elektronischen Bauelementen und Baugruppen wird zunächst der Kleber appliziert und dann das Bauteil aufgesetzt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht können dabei nur die Randbereiche gehärtet werden, an denen der Kleber hervorquillt, unter dem 25 Bauteil muß die Härtung dagegen durch einen zusätzlichen Prozeß, beispielsweise thermisch induziert, erfolgen. Vergleichbar ist die Situation, wenn Bauelemente und Baugruppen zum Schutz vor Umgebungseinflüssen mit einem Schutzlack versehen werden. Aufgrund der Kapillarkräfte migriert der Lack nämlich unter die Bauteile und kann dort wiederum nicht durch Belichtung gehärtet werden.

UV-härtbare Reaktionsharzmischungen können zur Herstellung komplexer Kunststoffmodelle durch Stereolithographie mit Hilfe von 3D-CAD-Daten eingesetzt werden. Dabei wird die Oberfläche eines flüssigen, durch Laserlicht härtbaren Photopolymers mit einem rechnergesteuerten Laserstrahl bildmäßig belichtet, wobei eine erste Schicht des herzustellenden dreidimensionalen Gebildes aushärtet. Anschließend wird diese Schicht mit frischem Photopolymer 30 beschichtet und erneut bildmäßig mit dem Laser belichtet. Hierbei entsteht eine zweite gehärtete Schicht des dreidimensionalen Gebildes, die sich mit der ersten verbindet. Dieser Prozeß wird so lange fortgesetzt, bis das gesamte Gebilde hergestellt ist, das dabei in das Photopolymerbad hineinwächst. Das auf diese Weise gebildete, nur teilweise ausgehärtete „Grünteil“ wird anschließend durch längere Belichtung mit UVA-Licht weitgehend ausgehärtet. 35

Bei diesem Verfahren werden vorteilhaft Photopolymere auf der Basis von Epoxidharzen eingesetzt, die gegenüber solchen auf Acrylatbasis ein günstigeres Schwindverhalten zeigen, so daß eine höhere Maß- und Formhaltigkeit erreicht werden kann. Außerdem ist eine Nachhärtung der teilgehärteten Grünteile auch durch Temperaturerhöhung 40 möglich. Diese thermische Härtung gelingt aber nur dann, wenn alle zu verfestigenden Bereiche vorher belichtet wurden. Eine rein thermische Härtung ist bei konventionellen Photopolymeren mit Triarylsulfoniumsalzen dagegen nicht möglich.

Die Möglichkeit einer thermischen Härtung wird aber deshalb angestrebt, weil sich bei einer partiellen Belichtung, beispielsweise zur Erzeugung von Konturen und Gitternetzen, eine erhebliche Zerteilung - im Vergleich zu einer 45 vollständigen Belichtung - ergibt. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die nicht-belichteten Bereiche durch einen nachfolgenden thermischen Prozeß ausgehärtet werden können, da sonst nur ungenügende Formstoffeigenschaften erreicht werden. Eine Nachbelichtung dieser Bereiche im Inneren dicker Teile ist nicht möglich, weil das Licht durch den Photoinitiator in den Randschichten absorbiert wird und somit für einen photochemischen Prozeß im Inneren der Teile nicht zur Verfügung steht.

50 Die Härtungsgeschwindigkeit bei der kationischen Polymerisation von Epoxidharzen ist geringer als diejenige bei der Polymerisation von Acrylaten, und außerdem ist zur Härtung eine höhere UV-Dosis erforderlich. Deshalb müssen möglichst leistungsstarke UV-Laser eingesetzt werden. Diese stehen beispielsweise mit Argon-Ionen-Lasern (mit Wellenlängen von 351 und 364 nm) sowie mit frequenzverdreiften Nd:YAG-Lasern (mit einer Wellenlänge von 351 nm) auch zur Verfügung, bei diesen Wellenlängen ist aber das Absorptionsvermögen der üblicherweise eingesetzten Tri- 55 arylsulfoniumsalze zu gering, um effektiv Kationen bzw. Protonen bilden zu können.

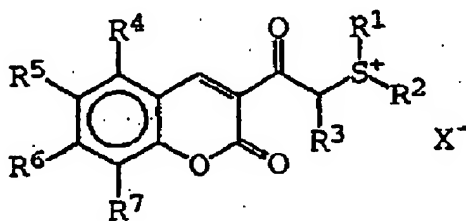
Aus der EP 0 370 693 A2 sind Oniumsalze zur Verwendung als Photoinitiatoren bekannt, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Brønsted-Säure bilden. Dies sind Sulfonium-, Arsonium-, Ammonium- und Phosphoniumsalze (mit einem S-, As-, N- bzw. P-Atom), die einen Chromophor enthalten, welcher sichtbares Licht absorbiert, wobei der

EP 0 889 361 A1

Chromophor vom S-, As-, N- bzw. P-Atom durch eine isolierende Gruppe getrennt ist, welche eine π -Resonanz (zwischen dem Chromophor und den anderen Substituenten) verhindert. Die Oniumsalze enthalten ferner wenigstens einen Substituenten, der eine elektronenziehende Gruppierung darstellt und ein unbesetztes Molekülorbital auf niedrigerem Energieniveau aufweist als der lichtabsorbierende Chromophor. Beispiele für derartige Oniumsalze sind: 4-Cyanobenzyl-2-[5-naphthacenvyl]benzylphenylsulfonium-hexafluorophosphat und -trifluormethansulfonat sowie Phenyl-p-cyanobenzyl-4-[6,7-dimethoxycumarin-methyl]sulfonium-hexafluorophosphat und -trifluormethansulfonat. Eine Aktivierung der Oniumsalze durch UV-Licht erfolgt nicht, ebenso wenig eine rein thermische Bildung der Brönsted-Säuren, d.h. ohne vorangegangene Belichtung.

Aufgabe der Erfindung ist es, Initiatoren für die kationische Polymerisation, d.h. für die Härtung kationisch polymerisierbarer Reaktionsharzmischungen, anzugeben, die sowohl durch UV-Bestrahlung, insbesondere im Bereich von etwa 300 bis 400 nm, als auch thermisch aktivierbar sind; außerdem sollen die Initiator enthaltenden Reaktionsharzmischungen lagerstabil sein.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Initiatoren Verbindungen folgender Struktur sind:



wobei folgendes gilt:

R¹ und R² sind - unabhängig voneinander - Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen (linear oder verzweigt) oder Cycloalkyl mit 4 bis 9 C-Atomen oder bilden zusammen eine divalente aliphatische Gruppierung mit 4 bis 7 C-Atomen, d.h. zusammen mit dem S-Atom einen heterocyclischen Ring.

R³ ist H oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen (linear oder verzweigt).

R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ sind - unabhängig voneinander - H, Alkyl oder Alkoxy, jeweils mit 1 bis 9 C-Atomen (linear oder verzweigt).

X⁻ ist ein nicht-nucleophiles Anion, wie Hexafluoroantimonat (SbF₆⁻), -arsenat (AsF₆⁻) und -phosphat (PF₆⁻), Tetraphenylborat (B(C₆H₅)₄⁻), Tetra(perfluorphenyl)-borat (B(C₆F₅)₄⁻) oder Trifluormethansulfonat (CF₃-SO₃⁻).

Die Initiatoren nach der Erfindung sind Derivate des Cumarins (2H-1-Benzopyran-2-on) mit einer Sulfoniumgruppierung in 3-Stellung. Diese Initiatoren absorbieren, gelöst in kationisch polymerisierbaren Monomeren oder Oligomeren, UV-Licht, wobei das Absorptionsmaximum im Bereich von etwa 300 bis 400 nm liegt. Als Folge der UV-Belichtung werden reaktive Kationen bzw. Protonen gebildet. Diese reaktiven Spezies werden auch bei einer Temperaturerhöhung freigesetzt, d.h. dann, wenn die Initiatoren, gelöst in kationisch polymerisierbaren Monomeren oder Oligomeren, einer Temperaturbehandlung ausgesetzt werden.

Die neuen Initiatoren können vorteilhaft in der Weise hergestellt werden, daß in einem ersten Schritt α -Halogen-3-acetylcumarin, das gegebenenfalls die gewünschten Substituenten (R⁴ bis R⁷) aufweist, mit einem Dialkylsulfid (mit R¹ und R²), das eine cyclische Verbindung sein kann (z.B.: R¹ + R² = (CH₂)₄), umgesetzt wird; dabei entsteht das entsprechende Dialkylsulfoniumhalogenid. Diese Reaktion kann sowohl in einem geeigneten Lösemittel durchgeführt werden als auch in Substanz. Vorteilhaft wird ein Lösemittel verwendet, in dem die beiden Ausgangsverbindungen homogen löslich sind und aus dem das Sulfoniumsalz ausfällt. Für die Umsetzung können sowohl α -Chlor- als auch α -Brom-3-acetylcumarine eingesetzt werden; bevorzugt werden die α -Bromderivate. Das entstandene Dialkylsulfoniumhalogenid wird üblicherweise isoliert und durch Umkristallisation gereinigt. In einem zweiten Schritt wird dann das Halogenidion gegen ein nicht-nucleophiles Anion ausgetauscht. Dazu wird das Dialkylsulfoniumhalogenid beispielsweise in Methanol gelöst und mit einer Lösung einer äquimolaren Menge von Natriumhexafluoroantimonat in Methanol versetzt. Das Sulfoniumhexafluoroantimonat fällt dabei aus und kann abfiltriert und umkristallisiert werden.

Die zur Synthese der Initiatoren eingesetzten α -Halogen-3-acetylcumarine können durch eine Kondensationsreaktion aus dem entsprechenden Salicylaldehyd und Acetessigsäureethylester hergestellt werden. Diese Reaktion kann in einer alkoholischen Lösung mit Pyridin als Katalysator bei ca. 60°C durchgeführt werden. Anschließend erfolgt dann die Halogenierung des Acetylrestes in an sich bekannter Weise, beispielsweise mit Brom in einer etherischen Lösung.

EP 0 889 361 A1

Die Initiatoren nach der Erfindung können prinzipiell immer dann eingesetzt werden, wenn durch Kationen bzw. Protonen eine Reaktion bewirkt wird. Dies ist insbesondere bei der kationischen Polymerisation von dazu befähigten Monomeren und Oligomeren der Fall. Derartige Verbindungen sind beispielsweise aus der EP 0 126 712 B1 bekannt.

Kationisch härtbare Reaktionsharzmischungen nach der Erfindung enthalten ein kationisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer (Komponente A) und - bezogen auf die Komponente A - 0,01 bis 10 Masse-% des Initiators; die Monomeren bzw. Oligomeren können auch im Gemisch vorliegen. Zur Modifizierung der Verarbeitungs- und Formstoffeigenschaften können die Mischungen Zusatzstoffe, wie mineralische und organische Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Thixotropiermittel, Benetzungsmittel und Haftvermittler, enthalten.

Die Komponente A ist vorzugsweise eine oxiranhaltige, d.h. epoxyfunktionelle Verbindung oder eine vinylätherfunktionelle Verbindung. Geeignete oxiranhaltige Verbindungen sind insbesondere epoxidierte Terpene oder α -Alkene, cycloaliphatische Epoxide, Epoxyalkohole, Glycidylether und epoxyfunktionalisierte Silicone; als besonders vorteilhaft haben sich cycloaliphatische Epoxide erwiesen. Bevorzugt werden Verbindungen mit ≥ 2 Epoxidgruppen pro Molekül eingesetzt.

Als vinylätherfunktionelle Verbindungen kommen grundsätzlich alle vinylätherfunktionalisierten Hydroxyverbindungen in Frage. Geeignete Verbindungen sind insbesondere Cyclohexandimethyldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Butandoldivinylether, Bis(4-vinyloxybutyl)-isophthalat, Bis(4-vinyloxybutyl)-succinat, Bis(4-vinyloxymethylcyclohexylmethyl)-glutarat und Hydroxybutylmonovinylether oder vinylätherfunktionalisierte Hydroxypolyurethane mit aliphatischer oder aromatischer Grundstruktur. Bevorzugt sind Vinyläther mit ≥ 2 Vinyläthergruppen pro Molekül.

Die Reaktionsharzmischungen können zusätzlich noch hydroxygruppenhaltige Verbindungen enthalten; d.h. polyfunktionelle Hydroxyverbindungen, die im Rahmen einer Kettenübertragungsreaktion am kationischen Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Derartige Verbindungen sind insbesondere Polyalkylenpolyole, Polyoxyalkylenpolyole und cycloaliphatische Hydroxyverbindungen; bevorzugt sind polyfunktionelle Hydroxyverbindungen mit ≥ 2 Hydroxygruppen pro Molekül. Die Verwendung hydroxygruppenhaltiger Verbindungen erweist sich als vorteilhaft, um die Reaktivität und den erreichbaren Reaktionsumsatz zu erhöhen und die entstehenden Formstoffe zu elastifizieren.

Die Reaktionsharzmischungen nach der Erfindung können sowohl durch Bestrahlung mit UV-Licht als auch thermisch gehärtet werden. In lichtabgeschatteten Bereichen oder solchen Bereichen, die - verfahrensbedingt - durch UV-Belichtung nur teilweise ausgehärtet werden, kann die Härtung - gleichzeitig mit der UV-Bestrahlung oder in einem nachfolgenden Prozeß - durch eine Temperaturerhöhung erfolgen. Die Härtungstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise etwa bei 80 bis 150°C.

Zur UV-Belichtung können prinzipiell alle üblichen UV-Quellen eingesetzt werden, wie Xenon-, Wolfram-, Quecksilber- und Metallhalogenidstrahler; ferner ist der Einsatz von UV-Lasern möglich. Die Laserstrahlung kann mit Hilfe eines optischen Systems fokussiert sein; die UV-Emission kann sowohl kontinuierlich als auch gepulst erfolgen. Bevorzugt ist der Einsatz von UV-Licht im Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm. Es ist möglich, Schichten aus den Reaktionsharzmischungen vollständig durch UV-Bestrahlung auszuhärten oder nur lokal begrenzte Bereiche. Die lokale Begrenzung der Härtung kann beispielsweise durch Belichtung über eine Maske erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, diese Bereiche mit einem computergesteuerten Laserstrahl zu belichten.

Die Reaktionsharzmischungen (aus kationisch polymerisierbaren Monomeren bzw. Oligomeren und Initiatoren nach der Erfindung) eignen sich zur Beschichtung oder Verklebung von Bauteilen, insbesondere von elektronischen Bauelementen und Baugruppen, und zwar vor allem dann, wenn verfahrensbedingt lichtabgeschattete Bereiche auftreten und/oder die Eindringtiefe des UV-Lichtes zu gering ist für eine vollständige Aushärtung. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn nicht-transparente Teile verklebt werden; durch UV-Belichtung der lichtzugänglichen Randbereiche kann eine Fixierung und durch einen thermischen Prozeß auch eine Härtung zwischen den Fügepartnern erreicht werden. Reaktionsharzmischungen, die zur Modifizierung der Formstoffeigenschaften lichtstreuende oder -absorbierende Zusätze, wie Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Stabilisatoren, enthalten, können durch UV-Bestrahlung oberflächlich oder teilweise gehärtet werden; eine vollständige Härtung ist dann wiederum durch einen thermischen Prozeß möglich.

Die Reaktionsharzmischungen können ferner zur Erzeugung von Strukturen dienen. Dazu wird durch ein geeignetes Verfahren eine Schicht aus der Reaktionsharzmischung hergestellt und diese Schicht durch eine Maske oder mittels eines Laserstrahls belichtet. Die unbelichteten Bereiche werden dann mit einem geeigneten Lösemittel herausgelöst.

Vorzugsweise werden die Reaktionsharzmischungen nach der Erfindung zur stereolithographischen Herstellung dreidimensionaler Gebilde eingesetzt, wobei anhand von 3D-CAD-Daten beliebig komplizierte Kunststoffmodelle realisiert werden können. Dazu wird (in einem Behälter) eine dünne Schicht der Reaktionsharzmischung mittels eines Lasers bildmäßig belichtet und dabei an den Stellen gehärtet, die der unteren Teilfläche des herzustellenden Modells entsprechen. Dabei entsteht eine erste Schicht der dreidimensionalen Struktur. Anschließend wird über dieser ersten Schicht eine weitere dünne Schicht der Reaktionsharzmischung ausgebildet und dann entsprechend belichtet, d.h. gehärtet. Dabei entsteht eine zweite Schicht der dreidimensionalen Struktur, die sich mit der ersten Schicht verbindet. Diese Verfahrensschritte werden so oft wiederholt, bis die dreidimensionale Struktur vollständig schichtweise aufgebaut ist. Zur Erhöhung der Produktivität ist es vorteilhaft, die einzelnen Teilschichten nicht durch eine hohe UV-Dosis

EP 0 889 361 A1

vollständig auszuhärten, sondern beispielsweise lediglich die äußere Kontur und im Inneren ein Gitternetz auszuhärten oder die UV-Dosis über die Laserverfahrensgeschwindigkeit so einzustellen, daß in der Schicht zwar eine Verfestigung erzielt, aber kein vollständiger Umsatz erreicht wird. In diesen Fällen kann das fertige Modell im Anschluß an den schichtweisen Aufbau und erforderlichenfalls nach einer Reinigung (nach Entnahme aus dem Behälter) durch Temperung und/oder UV-Beleuchtung auch im Inneren vollständig ausgehärtet werden.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden (Fp = Schmelzpunkt).

Beispiel 1

10 Synthese von S-[2-(Benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-hexafluoroantimonat (Initiator 1)

a) Herstellung von α -Brom-3-acetylcumarin

Zu einer Lösung von 10 g 3-Acetylcumarin (53 mmol) in 250 ml Diethylether wird unter Rühren eine Lösung von 8 g Br_2 in 50 ml Diethylether zugegeben und dann eine weitere Stunde gerührt. Das im Verlauf der Umsetzung ausfallende α -Brom-3-acetylcumarin wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp: 163°C

Ausbeute: 13 g (92 %)

20 b) Herstellung von S-[2-(Benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-bromid

5g α -Brom-3-acetylcumarin (19 mmol) werden mit der äquimolaren Menge Tetrahydrothiophen in 50 ml Aceton versetzt, dann wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Nach etwa 24 h wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

25 c) Anionenaustausch

Zur Durchführung des Anionenaustausches wird das Sulfoniumbromid in möglichst wenig Methanol gelöst und mit der äquimolaren Menge Natriumhexafluoroantimonat ($\text{Na}[\text{SbF}_6]$), das unter leichtem Erwärmen in Methanol gelöst wird, versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und in Methanol bzw. in einem Methanol/Aceton-Lösemittelgemisch mehrmals umkristallisiert, bis die Halogenidprobe mit AgNO_3 negativ ist.

Fp: > 240°C (unter Zersetzung)

Ausbeute: 70 %

Beispiel 2

35 Synthese von S-[2-(8-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-hexafluoroantimonat (Initiator 2)

a) Herstellung von 3-Acetyl-(8-methoxy)-cumarin

7,6 g 3-Methoxyisovaldehyd (50 mmol) und 7,8 g Acetessigsäureethylester (60 mmol) werden in 50 ml Ethanol gelöst, und nach Zugabe einer katalytischen Menge Pyridin (ca. 10 Tropfen) wird dann 1 h auf 60°C erwärmt. Im Verlauf der Umsetzung fällt das gebildete 3-Acetyl-(8-methoxy)-cumarin nahezu quantitativ aus.

Fp: 169°C

Ausbeute: 9,8 g (90 %)

45 b) Herstellung von α -Brom-3-acetyl-(8-methoxy)-cumarin

Die Bromierung von 3-Acetyl-(8-methoxy)-cumarin zu α -Brom-3-acetyl-(8-methoxy)-cumarin wird wie in Beispiel 1a durchgeführt.

Fp: 165°C

Ausbeute: 81 %

c) Herstellung von S-[2-(8-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-bromid

Die Umsetzung zum Sulfoniumbromid durch Alkylierung von Tetrahydrothiophen mit α -Brom-3-acetyl-(8-methoxy)-cumarin erfolgt wie in Beispiel 1b.

d) Anionenaustausch

Der Anionenaustausch erfolgt wie in Beispiel 1c.

EP 0 889 361 A1

Fp: 234°C
Ausbeute: 40 %

Beispiel 3

Synthese von S-[2-(7-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-hexafluoroantimonat (Initiator 3)

a) Herstellung von 3-Acetyl-(7-methoxy)-cumarin
Es erfolgt eine Umsetzung entsprechend Beispiel 2a unter Verwendung von 4-Methoxy-salicylaldehyd.

b) Herstellung von α -Brom-3-acetyl-(7-methoxy)-cumarin
Die Bromierung von 3-Acetyl-(7-methoxy)-cumarin zu α -Brom-3-acetyl-(7-methoxy)-cumarin wird wie in Beispiel 1a durchgeführt.

Fp: 208-210°C
Ausbeute: 75%

c) Herstellung von S-[2-(7-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-hexafluoroantimonat
Zu 3 g α -Brom-3-acetyl-(7-methoxy)-cumarin (10 mmol) werden 2,7 g Tetrahydrothiophen (30 mmol) gegeben, und dann wird im Wasserbad innerhalb von 30 min auf 50°C erwärmt. Anschließend werden 150 ml Methanol zugegeben, und dann wird weitere 30 min bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Lösung von 2,6 g Natriumhexafluoroantimonat (10 mmol) in 30 ml Methanol zugegeben; das Sulfoniumhexafluoroantimonat fällt dabei aus. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und in Methanol mehrmals umkristallisiert, bis die Halogenidprobe mit AgNO₃ negativ ist.

Fp: 203°C
Ausbeute: 3,8 g (70%)

Beispiel 4

Synthese von S-[2-(6-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-hexafluoroantimonat (Initiator 4)

a) Herstellung von 3-Acetyl-(6-methoxy)-cumarin
Es erfolgt eine Umsetzung entsprechend Beispiel 2a unter Verwendung von 5-Methoxy-salicylaldehyd.

Fp: 174°C
Ausbeute: 95 %

b) Herstellung von α -Brom-3-acetyl-(6-methoxy)-cumarin
Die Bromierung von 3-Acetyl-(6-methoxy)-cumarin zu α -Brom-3-acetyl-(6-methoxy)-cumarin wird wie in Beispiel 1a durchgeführt.

Fp: 142°C
Ausbeute: 64 %

c) Herstellung von S-[2-(6-Methoxy-benzo[b]pyran-2-on-3-yl)-2-oxo]-ethyl-thiolanium-bromid
Die Umsetzung zum Sulfoniumbromid durch Alkylierung von Tetrahydrothiophen mit α -Brom-3-acetyl-(6-methoxy)-cumarin erfolgt wie in Beispiel 1b.

d) Anionenaustausch
Der Anionenaustausch erfolgt wie in Beispiel 1c.

Fp: 243-245°C
Ausbeute: 42 %

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Substituenten und über die Reinheit der Verbindungen nach den Beispielen 1 bis 4, welche folgende Struktur aufweisen:

EP 0 889 361 A1

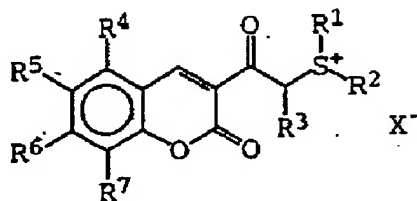


Tabelle 1

	Initiator 1	Initiator 2	Initiator 3	Initiator 4
R ¹	R ¹ und R ² bilden zusammen eine Tetramethylengruppe -(CH ₂) ₄ -			
R ²				
R ³	-H	-H	-H	-H
R ⁴	-H	-H	-H	-OCH ₃
R ⁵	-H	-H	-OCH ₃	-H
R ⁶	-H	-OCH ₃	-H	-H
R ⁷	-H	-H	-H	-H
X ⁻	SbF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻
Elementaranalyse				
C [%] (ber.)	35,2	35,5	35,5	35,5
C [%] (gef.)	34,9	34,7	35,2	34,0
H [%] (ber.)	2,94	3,14	3,14	3,14
H [%] (gef.)	2,96	3,2	3,5	3,3
S [%] (ber.)	6,3	5,9	5,9	5,9
S [%] (gef.)	6,3	6,1	6,1	6,0
„ber.“ = berechnet, „gef.“ = gefunden				

Tabelle 2, in der die UV-Absorption in Dimethylformamid wiedergegeben ist, zeigt anhand der Extinktionskoeffizienten, daß die Verbindungen nach den Beispielen 1 bis 4 in der Lage sind, bei 366 nm (Quecksilberlinie) effektiv UV-Licht zu absorbieren. Ein handelsübliches Triarylsulfoniumsalz (UVI 6974, Union Carbide) absorbiert dagegen bei dieser Wellenlänge nur noch in vernachlässigbarem Maße (Vergleichsbeispiel).

Tabelle 2

	Extinktionskoeffizient bei 366 nm [1/g · cm]	Absorptionsmaximum	
		Wellenlänge [nm]	Extinktionskoeffizient [1/g · cm]
Triarylsulfoniumsalz (Vergleichsbeispiel)	0,8	308	9,9
Initiator 1	13,8	313 / 349	23,5 / 16,9
Initiator 2	9,4	331	27,2

EP 0 889 361 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	Extinktionskoeffizient bei 366 nm [1/g · cm]	Absorptionsmaximum	
		Wellenlänge [nm]	Extinktionskoeffizient [1/g · cm]
Initiator 3	36,5	375	39
Initiator 4	8,2	311 / 391	23,1 / 10,6

Die nachfolgenden Beispiele 5 bis 11 zeigen, daß die Initiatoren nach der Erfindung vorteilhaft zur Härtung kationisch polymerisierbarer Reaktionsharzmischungen eingesetzt werden können. Die Zusammensetzung der Harzmischungen (in Masseteilen) ist in Tabelle 3 angegeben.

Beispiele 5 bis 8

Zur Herstellung einer Harzbasis werden gleiche Masseteile Bisphenol-A-diglycidylether und Cyclohexan-dimethyldivinylother unter Erwärmen auf ca. 50°C unter Rühren gelöst.

Aus dem jeweiligen Initiator und 1,2-Propylencarbonat wird eine Lösung hergestellt, zu der die der Zusammensetzung nach Tabelle 3 entsprechende Menge an Harzbasis gegeben wird. Die erhaltene Reaktionsharzmischung wird dann bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt und homogenisiert.

Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Ergebnisse bezüglich der thermischen Reaktivität der Reaktionsharzmischungen zeigen, daß die Mischungen aus den Initiatoren nach der Erfindung und kationisch polymerisierbaren Komponenten lagerstabil sind und rein thermisch gehärtet werden können.

Beispiele 9 bis 11

Zur Herstellung einer Harzbasis werden 95 Masseteile Bis-(epoxycyclohexyl-methyl)-adipat und 5 Masseteile Trimethylolpropan unter Erwärmen auf ca. 50°C unter Rühren gelöst. Aus dem jeweiligen Initiator und 1,2-Propylencarbonat wird eine Lösung hergestellt, zu der die der Zusammensetzung nach Tabelle 3 entsprechende Menge an Harzbasis gegeben wird. Die erhaltene Reaktionsharzmischung wird dann bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt und homogenisiert.

Die in Tabelle 5 wiedergegebenen Ergebnisse bezüglich der Reaktivität der Reaktionsharzmischungen bei UV-Bestrahlung zeigen, daß die Mischungen aus den Initiatoren nach der Erfindung und kationisch polymerisierbaren Komponenten durch UV-Bestrahlung gehärtet werden können.

Tabelle 3

Beispiel	5	6	7	8	9	10	11
Bisphenol-A-diglycidylether	50	50	50	50	-	-	-
Cyclohexan-dimethyldivinylother	50	50	50	50	-	-	-
Bis(epoxycyclohexyl-methyl)-adipat	-	-	-	-	95	95	95
Trimethylolpropan	-	-	-	-	5	5	5
1,2-Propylencarbonat	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Initiator 1	0,4	-	-	-	-	-	-
Initiator 2	-	0,4	-	-	0,4	-	-
Initiator 3	-	-	0,4	-	-	0,4	-
Initiator 4	-	-	-	0,4	-	-	0,4

EP 0 889 361 A1

Tabelle 4

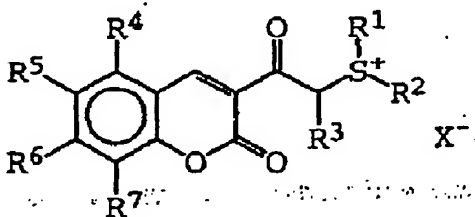
Beispiel	5	6	7	8
Lagerstabilität (Zeit bis zur Viskositätsverdoppelung)	> 6 Monate	> 6 Monate	> 6 Monate	> 6 Monate
Ergebnisse aus DSC-Untersuchungen (Heizrate 10 K/min)				
Onset [°C]	111	112	108	110
Peakmaximum [°C]	118 und 188	124 und 188	118 und 186	120 und 183
Enthalpie [J/g]	430	420	410	470

Tabelle 5

Beispiel	9	10	11
Ergebnisse aus Photo-DSC-Untersuchungen (isothermer Meßlauf bei 40°C; Belichtung während der Messung mit UV-Licht der Wellenlänge 351 nm, d.h. Linie des Argon-Ionen-Lasers)			
Onset [s]	1,62	1,38	2,1
Zeit bis zum Peakmaximum [s]	7,92	9,0	11,6
Peakhöhe [W/g]	3,83	3,48	1,99
Enthalpie [J/g]	161	162	149

Patentansprüche

1. Initiatoren für die kationische Polymerisation, gekennzeichnet durch folgende Struktur:



wobei folgendes gilt:

- R^1 und R^2 sind Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 4 bis 9 C-Atomen oder bilden zusammen eine divalente aliphatische Gruppierung mit 4 bis 7 C-Atomen,
 R^3 ist H oder Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen,
 R^4 , R^5 , R^6 und R^7 sind H, Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 9 C-Atomen,
 X^- ist ein nicht-nucleophiles Anion, wie Hexafluoroantimonat, -arsenat und -phosphat, Tetraphenylborat, Tetra(perfluorphenyl)-borat oder Trifluormethansulfonat.

2. Reaktionsharzmischungen, enthaltend

- ein kationisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer (Komponente A) und
- 0,01 bis 10 Masse-%, bezogen auf die Komponente A, eines Initiators nach Anspruch 1 (Komponente B) sowie

EP 0 889 361 A1

- gegebenenfalls Füllstoff, Pigment und/oder Additiv.

3. Reaktionsharzmischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A eine oxiranhaltige Verbindung ist, insbesondere eine Verbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül.
- 5 4. Reaktionsharzmischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oxiranhaltige Verbindung ein epoxidiertes Terpen oder α -Alkan, ein cycloaliphatisches Epoxid, ein Epoxyalkohol, ein Glycidylether oder ein epoxyfunktionalisiertes Silicon ist.
- 10 5. Reaktionsharzmischungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A eine vinyl etherfunktionelle Verbindung ist.
6. Reaktionsharzmischungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die vinyl etherfunktionelle Verbindung mindestens zwei Vinyl ethergruppen pro Molekül aufweist.
- 15 7. Reaktionsharzmischungen nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine polyfunktionelle Hydroxyverbindung enthalten.
8. Verwendung der Reaktionsharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7 zur Beschichtung oder Verklebung von nicht-transparenten Bauteilen, insbesondere von elektronischen Bauelementen und Baugruppen.
- 20 9. Verwendung der Reaktionsharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7 zur Erzeugung von Strukturen.
- 25 10. Verwendung der Reaktionsharzmischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7 zur stereolithographischen Herstellung dreidimensionaler Gebilde.

EP 0 889 361 A1

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 1154

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	EP 0 550 337 A (MERRELL DOW PHARMCEUTICALS INC.) 7. Juli 1993 * Ansprüche 1,21 *	1	G03F7/029 C07D311/06
A	US 5 141 969 A (SAEVA ET AL.) 25. August 1992 * Anspruch 7 *	1-10	
A	EP 0 704 764 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 3. April 1996 * Ansprüche 1,11 *	1-10	
A	EP 0 636 939 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 1. Februar 1995 * Anspruch 14 *	1-10	
A	DE 27 04 368 A (EASTMAN KODAK CO.) 11. August 1977 * Ansprüche 1-4 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
			G03F C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Ausfertigungsdatum der Recherche 9. September 1998	Fürler Thiele, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen eingeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentsfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zweckentzweckung			

EPO FORM 1603 03-92 (P/4008)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.